

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 8 月 11 日 (11.08.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/074067 A1

- (51) 国際特許分類: H01M 10/40 (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/001424
- (22) 国際出願日: 2005 年 2 月 1 日 (01.02.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2004-025834 2004 年 2 月 2 日 (02.02.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 宇部興産株式会社 (UBE INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒7558633 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 9 6 Yamaguchi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 安部 浩司 (ABE, Koji) [JP/JP]; 〒7558633 山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 1 0 宇部興産株式会社 宇部ケミカル工場内 Yamaguchi (JP).
- (74) 代理人: 柳川 泰男 (YANAGAWA, Yasuo); 〒1600004 東京都新宿区四谷 2-1 4 ミツヤ四谷ビル 8 階 Tokyo (JP).
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: NONAQUEOUS ELECTROLYTE SOLUTION AND LITHIUM SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 非水電解液およびリチウム二次電池

(57) Abstract: [PROBLEMS] Disclosed is a lithium secondary battery wherein both overcharge safety and cycle characteristics are improved together. [MEANS FOR SOLVING PROBLEMS] As the nonaqueous electrolyte solution for such a lithium secondary battery, there is used a nonaqueous electrolyte solution obtained by dissolving an electrolyte in a nonaqueous solvent containing plural kinds of cyclic carbonate compounds which electrolyte solution further contains 1-10 mass% of a cyclohexylbenzene compound wherein a halogen atom is bonded to a benzene ring and 0.1-5 mass% of a fluorobenzene compound.

(57) 要約: 【課題】 過充電安全性の向上とサイクル特性の向上とを併せて実現するリチウム二次電池を提供する。【解決手段】 複数種の環状カーボネート化合物を含む非水溶媒に電解質が溶解されている非水電解液であって、該非水電解液がさらに、1～10質量%のベンゼン環にハロゲン原子が結合しているシクロヘキシルベンゼン化合物そして0.1～5質量%のフルオロベンゼン化合物を含有する非水電解液をリチウム二次電池用の非水電解液として使用する。

WO 2005/074067 A1

明 細 書

非水電解液およびリチウム二次電池

技術分野

- [0001] 本発明は、電池の過充電安全性の改善とサイクル時や高温保存時の分解ガスの抑制などの電池特性に優れたリチウム二次電池を提供することができる非水電解液、および該非水電解液を用いたリチウム二次電池に関する。

背景技術

- [0002] 近年、小型電子機器などの駆動用電源として広く使用されている二次電池の代表例は、 LiCoO_2 などのリチウム複合酸化物を正極とし、炭素材料又はリチウム金属を負極としたリチウム二次電池である。そして、そのリチウム二次電池用の非水電解液としては、エチレンカーボネート(EC)、ジメチルカーボネート(DMC)などのカーボネート化合物などの非水溶媒に電解質が溶解されている非水電解液が使用されている。
- [0003] しかし、高電圧、高エネルギー密度の電池が求められており、従来の電解液組成では、電池性能と安全性との両方を向上させることが難しくなっている。特に、4.2Vよりも高い最大作動電圧にて作動させる高エネルギー密度のリチウム二次電池においては、従来よりも過充電安全性を向上させることが重要である。また同時に、サイクル特性や高温保存特性を維持することも難しく、ガス発生による電池の膨れなども多く、これまでに知られているリチウム二次電池では、その電池特性は必ずしも満足なレベルに到達していない。従って、今後要求が高まる高エネルギー密度のリチウム二次電池に対して、電池性能を維持しながら、安全性も向上させる優れたリチウム二次電池が求められている。
- [0004] 非水二次電池の過充電安全性を改善する方法として、有機化合物を少量添加する方法が知られている。例えば、特許文献1には、複数種の環状カーボネート化合物を含む非水溶媒にさらにベンゼン環の水素原子の少なくとも一つがフッ素置換されたシクロヘキシルベンゼンを添加してなる非水溶媒を用いた電解液が記載されている。また、特許文献2には、環状カーボネート化合物を含む非水溶媒にさらにフルオロベ

ンゼン化合物を添加してなる非水溶媒を用いた電解液が記載されている。

[0005] 特許文献1:特開2003-317803号公報

特許文献2:特開平10-112335号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、前記のリチウム二次電池用非水電解液に関する課題を解決し、高電圧、高エネルギー密度を有する電池において、過充電安全性を向上させると同時に、サイクル特性や高温保存特性を維持させ、ガス発生による電池の膨れを抑制した優れたリチウム二次電池を構成することができる非水電解液、およびそれを用いたリチウム二次電池を提供することを目的とする。

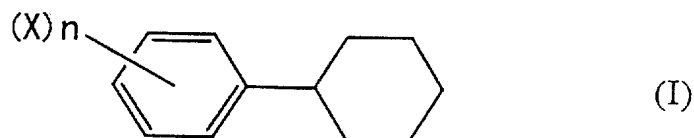
課題を解決するための手段

[0007] 本発明は、複数種の環状カーボネート化合物を含む非水溶媒に電解質が溶解されている非水電解液において、該非水電解液がさらに、1〜10質量%のベンゼン環にハロゲン原子が結合しているシクロヘキシルベンゼン化合物そして0.1〜5質量%のフルオロベンゼン化合物を含有することを特徴とするリチウム二次電池用の非水電解液にある。

[0008] また、本発明は、正極、負極、および非水電解液からなるリチウム二次電池において、非水電解液として、上記の本発明の非水電解液を用いることを特徴とするリチウム二次電池にもある。本発明のリチウム二次電池は、4.2Vよりも高い最大作動電圧にて作動させるリチウム二次電池として特に有用である。

[0009] 本発明において、ベンゼン環にハロゲン原子が結合しているシクロヘキシルベンゼン化合物としては、下記式(I)

[0010] [化1]



[0011] (式中、Xは、ハロゲン原子を示し、nは1または2である。ただし、ベンゼン環上の置換位置は任意である。)で表わされる化合物を挙げることができる。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、電池の過充電安全性と同時に、サイクル特性や高温保存特性、更にはガス発生による電池の膨れを抑制したリチウム二次電池を提供することができる。本発明のリチウム二次電池は、4.2Vよりも高い(さらには4.25V以上の、さらにまた4.3V以上の)最大作動電圧にて作動させるリチウム二次電池として特に有用である。

発明を実施するための最良の形態

[0013] 本発明で用いるベンゼン環にハロゲン原子が結合しているシクロヘキシルベンゼン化合物の具体例としては、1-フルオロ-2-シクロヘキシルベンゼン、1-フルオロ-3-シクロヘキシルベンゼン、1-フルオロ-4-シクロヘキシルベンゼン、1-クロロ-4-シクロヘキシルベンゼン、1-ブロモ-4-シクロヘキシルベンゼン、1-ヨード-4-シクロヘキシルベンゼン、1,2-ジクロロ-3-シクロヘキシルベンゼン、1,3-ジブロモ-4-シクロヘキシルベンゼン、1,4-ジクロロ-2-シクロヘキシルベンゼン、1,2-ジフルオロ-4-シクロヘキシルベンゼン、1,3-ジフルオロ-5-シクロヘキシルベンゼンなどが挙げられ、特に1-フルオロ-2-シクロヘキシルベンゼン、1-フルオロ-3-シクロヘキシルベンゼン、1-フルオロ-4-シクロヘキシルベンゼンが好ましい。

[0014] 本発明において、ベンゼン環にハロゲン原子が結合しているシクロヘキシルベンゼン化合物の使用量は、過度に多いと電池性能が低下することがあり、また、過度に少ないと期待した十分な電池性能が得られない。したがって、ベンゼン環にハロゲン原

子が結合しているシクロヘキシルベンゼン化合物の使用量は、非水電解液の質量に対して1質量%以上が好ましく、1.5質量%以上がより好ましく、2質量%以上が最も好ましい。また、ベンゼン環にハロゲン原子が結合しているシクロヘキシルベンゼン化合物の使用量は非水電解液の質量に対して10質量%以下が好ましく、7質量%以下がより好ましく、5質量%以下が最も好ましい。

- [0015] 前記フルオロベンゼン化合物としては、ベンゼン、ビフェニル、ジフェニルエーテル、アニソールなどのベンゼン環にフッ素原子が結合したものが好ましく、特にフッ素置換されたベンゼンまたはフッ素置換されたアニソールが最も好ましい。
- [0016] 本発明で用いるフルオロベンゼン化合物の具体例としては、フルオロベンゼン、ジフルオロベンゼン、トリフルオロベンゼン、2-フルオロビフェニル、4-フルオロビフェニル、2-フルオロジフェニルエーテル、4-フルオロジフェニルエーテル、2-フルオロアニソール、4-フルオロアニソール、2,4-ジフルオロアニソール、2,5-ジフルオロアニソール、2,6-ジフルオロアニソールなどが挙げられ、特にフルオロベンゼン、1,2-ジフルオロベンゼン、2,4-ジフルオロアニソールが好ましい。
- [0017] フルオロベンゼン化合物の使用量は、過度に多いと電池性能が低下することがあり、また、過度に少ないと期待した十分な電池性能が得られない。したがって、非水電解液の質量に対して0.1質量%以上が好ましく、0.5質量%以上がより好ましく、1質量%以上が最も好ましい。また、フルオロベンゼン化合物の使用量は非水電解液の質量に対して5質量%以下が好ましく、4質量%以下がより好ましく、3質量%以下が最も好ましい。
- [0018] ベンゼン環にハロゲン原子が結合しているシクロヘキシルベンゼン化合物に対するフルオロベンゼン化合物の割合は、質量比で0.1以上が好ましく、0.15以上がより好ましく、0.2以上が最も好ましい。また、非水電解液中にフルオロベンゼン化合物に対するベンゼン環にハロゲン原子が結合しているシクロヘキシルベンゼン化合物の割合は、1.0以下が好ましく、0.8以下がより好ましく、0.5以下が最も好ましい。
- [0019] 非水電解液中に含まれる複数種の環状カーボネート化合物は、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、ブチレンカーボネート(BC)、ビニレンカーボネート(VC)、ジメチルビニレンカーボネート(DMVC)、ビニルエチレンカーボネ

ート(VEC)、およびフルオロエチレンカーボネート(FEC)から選ばれる少なくとも二種であることが好ましい。中でも、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネートから選ばれる少なくとも二種がより好ましく、特に、エチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、およびフルオロエチレンカーボネートから選ばれる少なくとも二種が含有されていることが最も好ましい。また、複数種の環状カーボネート化合物の一方は、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートおよびブチレンカーボネートからなる群より選ばれる化合物、そしてビニレンカーボネート、ジメチルビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネートおよびフルオロエチレンカーボネートからなる群より選ばれる化合物であることが好ましい。

[0020] 本発明において、非水電解液にさらに鎖状カーボネート化合物を含有させることが好ましい。前記非水電解液中に含まれる鎖状カーボネート化合物として、ジメチルカーボネート(DMC)、メチルエチルカーボネート(MEC)、ジエチルカーボネート(DEC)、メチルプロピルカーボネート(MPC)、ジプロピルカーボネート(DPC)、メチルブチルカーボネート(MBC)、ジブチルカーボネート(DBC)などのアルキル基を有する鎖状カーボネート化合物が挙げられる。但し、アルキル基部分は、直鎖状または分枝状のいずれであっても構わない。

[0021] また、前記非水電解液中に含まれる前記環状カーボネート化合物と鎖状カーボネート化合物との含有割合は、容量比として、20:80〜40:60とすることが好ましく、環状カーボネート化合物と鎖状カーボネート化合物との容量比が40:60以上の環状カーボネートの容量が過度に多い電解液組成の場合、円筒電池や角型電池のような高容量または高エネルギー密度の電池、とりわけ、電極材料層の密度が高い電極を用いた円筒電池や角型電池においては、高粘度の悪影響を受け、電池内に十分電解液が浸透し難いために、満足なサイクル維持率を発現し難くなる。また、環状カーボネート化合物と鎖状カーボネート化合物との容量比が20:80以下の環状カーボネートの容量が過度に少ない電解液組成の場合、伝導度が低くなり、満足なサイクル維持率を発現し難くなる。したがって、非水電解液中に含有される前記環状カーボネート化合物と前記鎖状カーボネート化合物との容量比は、20:80〜40:60、好ましく

は20:80〜35:65とするのがよい。

[0022] 特に鎖状カーボネートのうち、粘度が低くなるようにジメチルカーボネートやメチルエチルカーボネートのようなメチル基を含有する鎖状カーボネート化合物を使用することが好ましく、中でも、粘度が低く、 -20°C でも液体であり、沸点が 100°C 以上である非対称な鎖状カーボネートカーボネートであるメチルエチルカーボネートを使用することが好ましい。更には、鎖状カーボネート化合物のうち、非対称な鎖状カーボネート化合物であるメチルエチルカーボネートと、対称な鎖状カーボネート化合物であるジメチルカーボネートおよび／またはジエチルカーボネートとの容量比は、100:0〜51:49であることが好ましく、100:0〜70:30がより好ましい。

[0023] 非水電解液中に含有される環状カーボネート化合物の割合は、過度に多いと電池性能が低下することがあり、また、過度に少ないと期待した十分な電池性能が得られない。したがって、非水電解液中に含有される環状カーボネート化合物の割合は、合計量として20容量%以上が好ましく、25容量%以上がより好ましい。また、非水電解液中に含有される前記環状カーボネート化合物の割合は、40容量%以下が好ましく、35容量%以下がより好ましい。

[0024] また、前記非水電解液中の不飽和炭素-炭素結合を有する環状カーボネート化合物であるビニレンカーボネート、ジメチルビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネートおよびフッ素を含有する環状カーボネートであるフルオロエチレンカーボネートの含有量は、いずれの場合も、0.1容量%以上であることが好ましく、0.4容量%以上がより好ましく、0.8容量%以上が最も好ましい。また、非水電解液中に含有される不飽和炭素-炭素結合を有する環状カーボネート化合物の割合は、8容量%以下が好ましく、4容量%以下がより好ましく、3容量%以下が最も好ましい。

[0025] 本発明で使用されるその他の非水溶媒としては、例えば、 γ -ブチロラクトン (GBL)、 γ -バレロラクトン、 α -アンゲリカラクトンなどのラクトン化合物、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、1,2-ジブトキシエタンなどのエーテル化合物、アセトニトリル、アジポニトリルなどのニトリル化合物、プロピオン酸メチル、ピバリン酸メチル、ピバリン酸ブチル、ピバリン酸ヘキシル、ピバリン酸オクチル、シュウ酸ジメチル、シュウ酸エチルメチル、

シュウ酸ジエチルの鎖状エステル化合物、ジメチルホルムアミドなどのアミド化合物、グリコールサルファイト、プロピレンサルファイト、グリコールサルフェート、プロピレンサルフェート、ジビニルスルホン、1, 3-プロパンスルトン、1, 4-ブタンスルトン、1, 4-ブタンジオールジメタンスルホネートなどのS=O含有化合物などが挙げられる。

[0026] これらの非水溶媒の組み合わせは、例えば、環状カーボネート化合物と鎖状カーボネート化合物との組み合わせ、環状カーボネート化合物とラクトン化合物との組み合わせ、環状カーボネート化合物とラクトン化合物と鎖状エステル化合物との組み合わせ、環状カーボネート化合物と鎖状カーボネート化合物とラクトン化合物との組み合わせ、環状カーボネート化合物と鎖状カーボネート化合物とエーテル化合物の組み合わせ、環状カーボネート化合物と鎖状カーボネート化合物と鎖状エステル化合物との組み合わせなど種々の組み合わせが挙げられるが、環状カーボネート化合物と鎖状カーボネート化合物との組み合わせ、あるいは環状カーボネート化合物と鎖状カーボネート化合物と鎖状エステル化合物との組み合わせが好ましい。

[0027] 環状カーボネート化合物と鎖状カーボネート化合物とを組合せて使用する場合、その割合は、容量比として、20:80〜40:60とすることが好ましく、環状カーボネート化合物と鎖状カーボネート化合物との容量比が40:60以上の環状カーボネートの容量が過度に多い電解液組成の場合、円筒電池や角型電池のような高容量または高エネルギー密度の電池、とりわけ、電極材料層の密度が高い電極を用いた円筒電池や角型電池においては、高粘度の悪影響を受け、電池内に十分電解液が浸透し難いために、満足なサイクル維持率を発現することができない場合がある。また、環状カーボネート化合物と鎖状カーボネート化合物との容量比が20:80以下の環状カーボネートの容量が過度に少ない電解液組成の場合、伝導度が低くなり、満足なサイクル維持率を発現することができない場合がある。従って、非水電解液中に含有される前記環状カーボネート化合物と前記鎖状カーボネート化合物との容量比は、20:80〜40:60とするのが好ましく、20:80〜35:65とするのがより好ましい。

[0028] 特に鎖状カーボネート化合物のうち、粘度が低くなるようにジメチルカーボネートやメチルエチルカーボネートのようなメチル基を含有する鎖状カーボネート化合物を使用することが好ましく、中でも、粘度が低く、−20℃でも液体であり、沸点が100℃以

上である非対称な鎖状カーボネート化合物のメチルエチルカーボネートを使用することが好ましい。更には、鎖状カーボネート化合物のうち、非対称な鎖状カーボネート化合物であるメチルエチルカーボネートと、対称な鎖状カーボネート化合物であるジメチルカーボネートおよび／またはジエチルカーボネートとの容量比は、100:0～51:49であることが好ましく、100:0～70:30がより好ましい。

[0029] 本発明の非水電解液で使用される電解質としては、例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{iso-C}_3\text{F}_7)_2$ 、 $\text{LiPF}_5(\text{iso-C}_3\text{F}_7)_2$ などの鎖状アルキル基を有するリチウム塩や、 $(\text{CF}_3)_2(\text{SO}_2)\text{NLi}$ 、 $(\text{CF}_3)_2(\text{SO}_2)\text{NLi}$ などの環状のアルキレン鎖を含有するリチウム塩が挙げられる。特に好ましい電解質としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ であり、最も好ましい電解質としては、 LiPF_6 である。これらの電解質は、一種類で使用してもよく、二種類以上組み合わせて使用してもよい。これら電解質の好ましい組み合わせとしては、 LiPF_6 と LiBF_4 との組み合わせ、 LiPF_6 と $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ との組み合わせ、 LiBF_4 と $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ との組み合わせなどが挙げられる。特に好ましいのは、 LiPF_6 と LiBF_4 との組み合わせである。本発明では電解質を混合して用いる場合には、任意の割合で混合することができるが、好ましくは、 LiPF_6 と組み合わせて使用される他の電解質が全電解質に占める割合は、モル%として、0.01%以上であり、より好ましくは0.03%以上であり、さらに好ましくは0.05%以上である。また LiPF_6 と組み合わせて使用される他の電解質が全電解質に占める割合は、モル%として、45%以下が好ましく、より好ましくは20%以下であり、さらに好ましくは10%以下であり、最も好ましいのは5%以下である。全電解質の濃度は、前記の非水溶媒に通常0.3M以上が好ましく、0.5M以上がより好ましく、さらに0.7M以上が好ましく、0.8M以上が最も好ましい。また、全電解質の濃度は、2.5M以下が好ましく、2.0M以下がより好ましく、さらに1.6M以下が好ましく、1.2M以下が最も好ましい。

[0030] 本発明の非水電解液は、例えば、前記環状カーボネート化合物を含む非水溶媒を混合し、これに前記の電解質を溶解し、前記フルオロベンゼン化合物およびベンゼン環にハロゲン原子が結合しているシクロヘキシルベンゼン化合物を溶解する方法

等を利用して調製することができる。

- [0031] 本発明の非水電解液の25℃における動粘度は、 $2.3 \times 10^{-6} \sim 3.6 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ であることが好ましく、 $2.3 \times 10^{-6} \sim 3.2 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ がより好ましく、 $2.3 \times 10^{-6} \sim 3.0 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ が最も好ましい。この動粘度の測定は、細管式粘度測定法に基づくキャノンフェンスケ粘度計を使用して測定した。
- [0032] 本発明の非水電解液には、例えば、空気や二酸化炭素などの気体を含ませることにより、電解液の分解によるガス発生の抑制や、サイクル特性や保存特性などの電池性能を向上させることができる。
- [0033] 本発明において、非水電解液中に二酸化炭素または空気を含有(溶解)させる方法としては、(1)予め非水電解液を電池内に注液する前に空気または二酸化炭素含有ガスと接触させて含有させる方法、(2)注液後、電池封口前または後に空気または二酸化炭素含有ガスを電池内に含有させる方法のいずれでもよく、またこれらを組み合わせて使用することもできる。空気や二酸化炭素含有ガスは、極力水分を含まないものが好ましく、露点 -40°C 以下であることが好ましく、露点 -50°C 以下であることが特に好ましい。
- [0034] 本発明の非水電解液は、二次電池、特にリチウム二次電池の構成材料として使用される。二次電池を構成する非水電解液以外の構成材料については特に限定されず、従来使用されている種々の構成材料を使用できる。
- [0035] 例えば、正極活物質としては、コバルト、マンガン、ニッケルを含有するリチウムとの複合金属酸化物が使用される。これらの正極活物質は、一種類だけを選択して使用しても良いし、二種類以上を組み合わせても良い。このような複合金属酸化物としては、例えば、 LiCoO_2 、 LiMnO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($0.01 < x < 1$)、 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ などが挙げられる。また、 LiCoO_2 と LiMnO_2 、 LiCoO_2 と LiNiO_2 、 LiMnO_2 と LiNiO_2 のように適当に混ぜ合わせて使用しても良い。以上のように、正極活物質としては、 LiCoO_2 、 LiMnO_2 、 LiNiO_2 のような充電終了時の電圧がLi基準で4.3V以上で使用可能なリチウム複合金属酸化物が好ましく、 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ のような4.4V以上で使用可能なリチウム複合金属酸化物がより好ましい。また、リチウム複合金属酸化物の一部は他元素で置換さ

れていても良く、例えば、 LiCoO_2 のCoの一部をSn、Mg、Fe、Ti、Al、Zr、Cr、V、Ga、Zn、Cuなどで置換されていても良い。

また、正極活物質として、リチウム含有オリビン型リン酸塩を用いることもできる。その具体例としては、 LiFePO_4 、 LiCoPO_4 、 LiNiPO_4 、 LiMnPO_4 、 $\text{LiFe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ (MはCo、Ni、Mn、Cu、Zn、およびCdのうち少なくとも一種であり、xは、 $0 \leq x \leq 0.5$)などが挙げられる。特に、 LiFePO_4 または LiCoPO_4 が高電圧用正極活物質として好ましい。リチウム含有オリビン型リン酸塩と他の正極活物質と混合して用いても良い。

[0036] 正極の導電剤として、化学変化を起こさない電子伝導材料であれば特に限定はない。例えば、天然黒鉛(鱗片状黒鉛など)、人造黒鉛などのグラファイト類、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チェンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラックなどのカーボンブラック類などが挙げられる。また、グラファイト類とカーボンブラック類を適宜混合して用いても良い。導電剤の正極合剤への添加量は、1〜10質量%が好ましく、特に、2〜5質量%が好ましい。

[0037] 正極は、前記の正極活物質をアセチレンブラック、カーボンブラックなどの導電剤およびポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、スチレンとブタジエンの共重合体(SBR)、アクリロニトリルとブタジエンの共重合体(NBR)、カルボキシメチルセルロース(CMC)などの結着剤と混練して正極合剤とした後、この正極材料を集電体としてのアルミニウム箔やステンレス製のラス板に圧延して、50℃〜250℃程度の温度で2時間程度真空下で加熱処理することにより作製される。

[0038] 負極(負極活物質)としては、リチウムを吸蔵・放出可能な材料が使用され、例えば、リチウム金属やリチウム合金、および炭素材料[熱分解炭素類、コークス類、グラファイト類(人造黒鉛、天然黒鉛など)、有機高分子化合物燃焼体、炭素繊維]、スズやスズ化合物、ケイ素やケイ素化合物が使用される。炭素材料においては、特に、格子面(002)の面間隔(d_{002})が0.340nm以下であることが好ましく、0.335〜0.340nmである黒鉛型結晶構造を有するグラファイト類を使用することがより好ましい。これらの負極活物質は、一種類だけを選択して使用しても良いし、二種類以上を組み合わせ用いても良い。なお、炭素材料のような粉末材料はエチレンプロピレンジエンターポリマー(EPDM)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(P

VDF)、スチレンとブタジエンの共重合体(SBR)、アクリロニトリルとブタジエンの共重合体(NBR)、カルボキシメチルセルロース(CMC)などの結着剤と混練して負極合剤として使用される。負極の製造方法は、特に限定されず、上記の正極の製造方法と同様な方法により製造することができる。

[0039] リチウム二次電池の構造は特に限定されるものではなく、正極、負極および単層又は複層のセパレータを有するコイン型電池、さらに、正極、負極およびロール状のセパレータを有する円筒型電池や角型電池などが一例として挙げられる。なお、セパレータとしては公知のポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィンの微多孔膜、織布、不織布などが使用される。また、電池用セパレータは単層多孔質フィルム及び積層多孔質フィルムのいずれの構成であっても良い。本発明で使用される電池用セパレータは、製造条件によっても異なるが、透気度が50〜1000秒/100ccが好ましく、100〜800秒/100ccがより好ましく、300〜500秒/100ccが最も好ましい。また、空孔率は30〜60%が好ましく、35〜55%がより好ましく、40〜50%が最も好ましい。特に空孔率をこの範囲とすると、電池の容量特性が向上するので好ましい。さらに、電池用セパレータの厚みはできるだけ薄い方がエネルギー密度を高くできるため好ましいが、機械的強度、性能等の両面から5〜50 μm が好ましく、10〜40 μm がより好ましく、15〜25 μm が最も好ましい。

[0040] 本発明においては、有効な添加剤効果を得るために、電極材料層の密度が特に重要である。すなわち、アルミニウム箔上に形成される正極合剤層の密度は3.2〜4.0 g/cm^3 が好ましく、更に好ましくは3.3〜3.9 g/cm^3 、最も好ましくは3.4〜3.8 g/cm^3 である。一方、銅箔上に形成される負極合剤層の密度は、1.3〜2.0 g/cm^3 が好ましく、更に好ましくは1.4〜1.9 g/cm^3 、最も好ましくは1.5〜1.8 g/cm^3 の間である。

[0041] また、本発明における好適な前記正極の電極層の厚さ(集電体片面当たり)は、30〜120 μm 、好ましくは50〜100 μm であり、前記負極の電極層の厚さ(集電体片面当たり)は、1〜100 μm 、好ましくは3〜70 μm である。

[0042] また、リチウム二次電池の構成は特に限定されるものではなく、正極、負極、多孔膜セパレータおよび電解液を有するコイン電池や円筒型電池、角型電池、積層型電池

などが一例として挙げられる。中でも、円筒型電池、角型電池が好ましい。

[0043] 本発明におけるリチウム二次電池は、充電終止電圧が4.2Vより大きい場合にも長期間にわたり、優れたサイクル特性を示し、特に充電終止電圧が4.3V以上のような場合にも優れたサイクル特性を示す。放電終止電圧は、2.5V以上とすることができ、さらに2.8V以上とすることができる。電流値については特に限定されるものではないが、通常は0.1〜3Cの定電流放電で使用される。また、本発明におけるリチウム二次電池は、−40℃以上で充放電することができるが、好ましくは0℃以上である。また、100℃以下で充放電することができるが、好ましくは80℃以下である。

[0044] 本発明におけるリチウム二次電池の内圧上昇の対策として、封口板に安全弁を用いることができる。その他、電池缶やガasketなどの部材に切り込みを入れる方法も利用することができる。この他、従来から知られている種々の安全素子(過電流防止素子として、ヒューズ、バイメタル、PTC素子の少なくとも一種)を備えつけていることが好ましい。

[0045] 本発明におけるリチウム二次電池は必要に応じて複数本を直列および／または並列に組み電池パックに収納される。電池パックには、PTC素子、温度ヒューズ、ヒューズおよび／または電流遮断素子などの安全素子のほか、安全回路(各電池および／または組電池全体の電圧、温度、電流などをモニターし、電流を遮断する機能を有する回路)を設けても良い。

[0046] 本発明のリチウム二次電池が使用される機器は、携帯電話、ノートパソコン、PDA、ビデオムービー、コンパクトカメラ、ヒゲソリ、電動工具、自動車などに使用されることが好ましい。特に、充電電流が0.5A以上になる機器は、本発明のリチウム二次電池との組み合わせにより信頼性が向上するので好ましい。

実施例

[0047] 次に、実施例および比較例を挙げて、本発明を具体的に説明する。

[実施例1]

[非水電解液の調製]

EC:VC:MEC(容量比)=28:2:70の非水溶媒を調製し、これにLiPF₆を1Mの濃度になるように溶解して非水電解液を調製した後、さらに2,4-ジフルオロアニソ-

ルおよび1-フルオロ-4-シクロヘキシルベンゼンを非水電解液に対して、それぞれ1質量%、2質量%となるように加えた。この電解液の25℃における動粘度は、 $2.7 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ であった。

[0048] [リチウム二次電池の作製および電池特性の測定]

LiCoO_2 (正極活物質)を90質量%、アセチレンブラック(導電剤)を5質量%、ポリフッ化ビニリデン(結着剤)を5質量%の割合で混合し、これに1-メチル-2-ピロリドンを加えてスラリー状にしてアルミ箔上に塗布した。その後、これを乾燥し、加圧成形して正極を調製した。格子面(002)の面間隔(d_{002})が0.335nmである黒鉛型結晶構造を有する人造黒鉛(負極活物質)を95質量%、ポリフッ化ビニリデン(結着剤)を5質量%の割合で混合し、これに1-メチル-2-ピロリドンを加えてスラリー状にして銅箔上に塗布した。その後、これを乾燥し、加圧成形して負極を調製した。そして、ポリプロピレン微多孔性フィルムのセパレータ(厚さ $20 \mu\text{m}$)を用い、上記の非水電解液を注入後、電池封口前に露点 -60°C の二酸化炭素を電池内に含有させて18650サイズの円筒電池(直径18mm、高さ65mm)を作製した。電池には、圧力開放口および内部電流遮断装置(PTC素子)を設けた。この時、正極の電極密度は、 $3.5 \text{ g}/\text{cm}^3$ であり、負極の電極密度は $1.6 \text{ g}/\text{cm}^3$ であった。正極の電極層の厚さ(集電体片面当たり)は $70 \mu\text{m}$ であり、負極の電極層の厚さ(集電体片面当たり)は $60 \mu\text{m}$ であった。

この電池を用いて、サイクル試験するために、高温(45°C)下、 2.2 A (1C)の定電流で 4.3 V まで充電した後、終止電圧 4.3 V として定電圧下に合計3時間充電した。次に 2.2 A (1C)の定電流下、終止電圧 3.0 V まで放電し充放電を繰り返した。初期充放電容量は、1-フルオロ-4-シクロヘキシルベンゼンを添加せず、2,4-ジフルオロアニソールを非水電解液に対して3質量%添加した $1 \text{ M LiPF}_6\text{-EC/VC/M}$ EC(容量比28/2/70)を非水電解液として用いた場合(比較例2)とほぼ同等であり、200サイクル後の電池特性を測定したところ、初期放電容量を100%としたときの放電容量維持率は80.8%であった。また、200サイクル後のガス発生量は、比較例2と比較して明らかに少ないことが分かった。さらに、サイクル試験を5回繰り返した電池を用いて、常温(20°C)にて、 4.2 V の満充電状態から 2.2 A (1C)の定電流で続

けて充電することにより過充電試験を行い、電池の表面温度が120℃を越えないことを安全性の基準とした結果、電池の表面温度は120℃以下であった。電池の作製条件および電池特性を表1に示す。

[0049] [実施例2]

添加剤として、2, 4-ジフルオロアニソールに代えてフルオロベンゼンを非水電解液に対して1質量%使用したほかは実施例1と同様に非水電解液を調製して18650電池を作製し、200サイクル後の電池特性を測定したところ、放電容量維持率は82.1%であった。過充電試験は、電池の表面温度が120℃以下であった。電池の作製条件および電池特性を表1に示す。この電解液の25℃における動粘度は、 $2.7 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ であった。

[0050] [実施例3]

EC:VC:MEC:1, 3-プロパンスルトン(PS) (容量比) = 28:2:69:1の非水溶媒を調製し、これに LiPF_6 を1Mの濃度になるように溶解して非水電解液を調製した後、さらにフルオロベンゼンおよび1-フルオロ-4-シクロヘキシルベンゼンを非水電解液に対して、それぞれ1質量%、2質量%となるように加えた。この非水電解液を使用して実施例1と同様に18650電池を作製し、電池特性を測定した。初期放電容量に対し、200サイクル後の放電容量維持率は82.4%であった。過充電試験は、電池の表面温度が120℃以下であった。電池の作製条件および電池特性を表1に示す。この電解液の25℃における動粘度は、 $2.7 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ であった。

[0051] [実施例4]

EC:VC:MEC:シュウ酸エチルメチル(EMO) (容量比) = 28:2:69:1の非水溶媒を調製し、これに LiPF_6 を1Mの濃度になるように溶解して非水電解液を調製した後、さらにフルオロベンゼンおよび1-フルオロ-4-シクロヘキシルベンゼンを非水電解液に対して、それぞれ1質量%、2質量%となるように加えた。この非水電解液を使用して実施例1と同様に18650電池を作製し、電池特性を測定した。初期放電容量に対し、200サイクル後の放電容量維持率は82.5%であった。過充電試験は、電池の表面温度が120℃以下であった。電池の作製条件および電池特性を表1に示す。この電解液の25℃における動粘度は、 $2.7 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ であった。

[0052] [比較例1]

EC:VC:MEC(容量比) = 28:2:70の非水溶媒を調製し、これにLiPF₆を1Mの濃度になるように溶解して非水電解液を調製した後、さらにフルオロベンゼンを非水電解液に対して、3質量%となるように加えた。この非水電解液を使用して実施例1と同様に18650電池を作製し、電池特性を測定した。初期放電容量に対し、200サイクル後の放電容量維持率は78.5%であった。過充電試験は、電池の表面温度が120℃を超え、過充電防止効果はなかった。電池の作製条件および電池特性を表1に示す。この電解液の25℃における動粘度は、 $2.7 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ であった。

[0053] [比較例2]

EC:VC:MEC(容量比) = 28:2:70の非水溶媒を調製し、これにLiPF₆を1Mの濃度になるように溶解して非水電解液を調製した後、さらに2,4-ジフルオロアニソールを非水電解液に対して、3質量%となるように加えた。この非水電解液を使用して実施例1と同様に18650電池を作製し、電池特性を測定した。初期放電容量に対し、200サイクル後の放電容量維持率は75.2%であった。過充電試験は、電池の表面温度が120℃以下であった。電池の作製条件および電池特性を表1に示す。この電解液の25℃における動粘度は、 $2.7 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ であった。

[0054] [比較例3]

環状カーボネート化合物と鎖状カーボネート化合物との質量比が1:1となるようにEC:VC:DEC(容量比) = 41:2:57の非水溶媒を調製し、これにLiPF₆を1Mの濃度になるように溶解して非水電解液を調製した後、さらに1-フルオロ-4-シクロヘキシルベンゼンを非水電解液に対して、3質量%となるように加えた。この非水電解液を使用して実施例1と同様に18650電池を作製し、電池特性を測定した。初期放電容量に対し、200サイクル後の放電容量維持率は76.6%であった。過充電試験は、電池の表面温度が120℃以下であった。電池の作製条件および電池特性を表1に示す。この電解液の25℃における動粘度は、 $3.7 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ であった。

[0055] [表1]

	正極	負極	電解液組成 容量比	フルオロベンゼン 化合物 含有量(wt%)	ベンゼン環にハロゲン 原子が結合しているシ クロヘキシルベンゼン 化合物 含有量(wt%)	200 サイクル 維持 率 (%)	過充 電 防止 効果
実施例 1	LiCoO ₂	人造 黒鉛	1M LiPF ₆ EC/VC/MEC =28/2/70	2, 4-ジフルオロ アニソール(1)	1-フルオロ-4-シクロ ヘキシルベンゼン(2)	80.8	あり
実施例 2	LiCoO ₂	人造 黒鉛	1M LiPF ₆ EC/VC/MEC =28/2/70	フルオロベンゼン (1)	1-フルオロ-4-シクロ ヘキシルベンゼン(2)	82.1	あり
実施例 3	LiCoO ₂	人造 黒鉛	1M LiPF ₆ EC/VC/MEC/PS =28/2/69/1	フルオロベンゼン (1)	1-フルオロ-4-シクロ ヘキシルベンゼン(2)	82.4	あり
実施例 4	LiCoO ₂	人造 黒鉛	1M LiPF ₆ EC/VC/MEC/EMO =28/2/69/1	フルオロベンゼン (1)	1-フルオロ-4-シクロ ヘキシルベンゼン(2)	82.5	あり
比較例 1	LiCoO ₂	人造 黒鉛	1M LiPF ₆ EC/VC/MEC =28/2/70	フルオロベンゼン (3)	なし	78.5	なし
比較例 2	LiCoO ₂	人造 黒鉛	1M LiPF ₆ EC/VC/MEC =28/2/70	2, 4-ジフルオロ アニソール(3)	なし	75.2	あり
比較例 3	LiCoO ₂	人造 黒鉛	1M LiPF ₆ EC/VC/DEC =41/2/57	なし	1-フルオロ-4-シクロ ヘキシルベンゼン(3)	76.6	あり

[0056] なお、本発明は記載の実施例に限定されず、発明の趣旨から容易に類推可能な様々な組み合わせが可能である。特に、上記実施例の溶媒の組み合わせは限定されるものではない。更には、上記実施例は円筒電池に関するものであるが、本発明は角柱電池、コイン電池またはラミネート式電池にも適用される。

請求の範囲

- [1] 複数種の環状カーボネート化合物を含む非水溶媒に電解質が溶解されている非水電解液において、該非水電解液がさらに、1〜10質量%のベンゼン環にハロゲン原子が結合しているシクロヘキシルベンゼン化合物そして0.1〜5質量%のフルオロベンゼン化合物を含有することを特徴とするリチウム二次電池用の非水電解液。
- [2] 複数種の環状カーボネート化合物が、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートおよびブチレンカーボネートからなる群より選ばれる化合物、そしてビニレンカーボネート、ジメチルビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネートおよびフルオロエチレンカーボネートからなる群より選ばれる化合物を含む請求項1に記載の非水電解液。
- [3] 非水溶媒がさらに鎖状カーボネート化合物を含有する請求項1に記載の非水電解液。
- [4] 環状カーボネート化合物と鎖状カーボネート化合物との容量比が20:80〜40:60である請求項3に記載の非水電解液。
- [5] 鎖状カーボネート化合物としてメチルエチルカーボネートを含むことを特徴とする請求項3に記載の非水電解液。
- [6] ベンゼン環にハロゲン原子が結合しているシクロヘキシルベンゼン化合物が、1-フルオロ-2-シクロヘキシルベンゼン、1-フルオロ-3-シクロヘキシルベンゼン、1-フルオロ-4-シクロヘキシルベンゼン、1-クロロ-4-シクロヘキシルベンゼン、1-ブromo-4-シクロヘキシルベンゼン、1-ヨード-4-シクロヘキシルベンゼン、1, 2-ジクロロ-3-シクロヘキシルベンゼン、1, 3-ジブromo-4-シクロヘキシルベンゼン、1, 4-ジクロロ-2-シクロヘキシルベンゼン、1, 2-ジフルオロ-4-シクロヘキシルベンゼン、または1, 3-ジフルオロ-5-シクロヘキシルベンゼンである請求項1に記載の非水電解液。
- [7] フルオロベンゼン化合物が、フルオロベンゼン、ジフルオロベンゼン、トリフルオロベンゼン、2, 4-ジフルオロアニソール、2, 5-ジフルオロアニソール、もしくは2, 6-ジフルオロアニソールである請求項1に記載の非水電解液。
- [8] 正極、負極、そして複数種の環状カーボネート化合物を含む非水溶媒に電解質が

溶解されている非水電解液からなるリチウム二次電池において、該非水電解液がさらに、1〜10質量%のベンゼン環にハロゲン原子が結合しているシクロヘキシルベンゼン化合物そして0.1〜5質量%のフルオロベンゼン化合物を含有することを特徴とするリチウム二次電池。

- [9] 複数種の環状カーボネート化合物が、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートおよびブチレンカーボネートからなる群より選ばれる化合物、そしてビニレンカーボネート、ジメチルビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネートおよびフルオロエチレンカーボネートからなる群より選ばれる化合物を含む請求項8に記載のリチウム二次電池。
- [10] 非水溶媒がさらに鎖状カーボネート化合物を含有する請求項8に記載のリチウム二次電池。
- [11] 正極、負極、そして複数種の環状カーボネート化合物を含む非水溶媒に電解質が溶解されている非水電解液からなるリチウム二次電池であって、該非水電解液がさらに、1〜10質量%のベンゼン環にハロゲン原子が結合しているシクロヘキシルベンゼン化合物そして0.1〜5質量%のフルオロベンゼン化合物を含有するリチウム二次電池を4.2Vよりも高い最大作動電圧にて作動させるリチウム二次電池の作動方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/001424

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ H01M10/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl.⁷ H01M10/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2003-317803 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 07 November, 2003 (07.11.03), Claims 1 to 16; Par. No. [0061] (Family: none)	1-6, 8-11 7
P, X	JP 2004-139963 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 13 May, 2004 (13.05.04), Claims 1 to 9; Par. Nos. [0013], [0014], [0022], [0023], [0065] & WO 2003/077350 A1	1-11
A	JP 11-329496 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 30 November, 1999 (30.11.99), Full text (Family: none)	1-11



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
07 April, 2005 (07.04.05)

Date of mailing of the international search report
26 April, 2005 (26.04.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/001424

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-112335 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 28 April, 1998 (28.04.98), Full text (Family: none)	1-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ H01M10/40

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ H01M10/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A P, X	JP 2003-317803 A (三菱化学株式会社) 2003.11.07, 請求項1-16、【0061】 (ファミリーなし) JP 2004-139963 A (三菱化学株式会社) 2004.05.13, 請求項1-9、【0013】、【0014】、 【0022】、【0023】、【0065】 & WO 2003/077350 A1	1-6、8- 11 7 1-11

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07.04.2005

国際調査報告の発送日

26.4.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

結城 佐織

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4 X

3132

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 11-329496 A (三井化学株式会社) 1999.11.30, 全文 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 10-112335 A (日立マクセル株式会社) 1998.04.28, 全文 (ファミリーなし)	1-11